

L6 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2003 THOMSON DERWENT

AN 1994-059572 [08] WPIDS

DNC C1994-026526

TI Polyolefin type resin compsn. with good stiffness and impact resistance - consists of modified polyolefin, epoxy-gp. contg. cyclic olefin and flexible polymer.

DC A17

PA (MITC) MITSUI PETROCHEM IND CO LTD

CYC 1

PI JP 05051512 A 19930302 (199408)\* 30p <--

ADT JP 05051512 A JP 1991-237115 19910823

PRAI JP 1991-237115 19910823

AN 1994-059572 [08] WPIDS

AB JP 05051512 A UPAB: 19940407

The compsn. consists of (a) polyolefin obtd. by graft modifying crystalline polyolefin with unsaturated carboxylic acid or its derivative, (b) epoxy group-contg. cyclic olefin resin obtd. by graft modifying cyclic olefin resin selected from (b-1) random copolymer or ethylene with cyclic olefin of formula (I), (b-2) ring opening polymer or ring opening copolymer of cyclic olefin of formula (I) and (b-3) hydrogenated product of the ring opening polymer or ring opening copolymer; and (c) graft modified flexible polymer obtained by graft modifying flexible polymer with unsaturated carboxylic acid and/or its derivative. (R1,R18,Ra,Rb:H, halogen or hydrocarbon group. R15-R18 may form monocyclic or multicyclic ring, and may contain double bond; n : 0 or 1; q : 0 or 1; m : 0 or positive integer. R15 and R16 may form alkylidene group. R17 and R18 may form alkylidene group).

USE/ADVANTAGE - The polypropylene resin composition is used for engineering plastics, car parts, building material, civil engineering material, etc., because the moulding obtained from the composition has good stiffness and impact resistance at normal temperature based on very good compatibility between (a), (b) and (c).

Dwg.0/0

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-51512

(43)公開日 平成5年(1993)3月2日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 51/06	L L E	7142-4 J		
	L L J	7142-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数4(全30頁)

(21)出願番号 特願平3-237115

(22)出願日 平成3年(1991)8月23日

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 高 橋 守

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 守 屋 悟

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 石 本 昭 夫

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】 ポリオレフィン系樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】本発明のポリオレフィン樹脂組成物は、不飽和カルボン酸および／またはその誘導体でグラフト変性したグラフト変性結晶性ポリオレフィン(a)と、エチレンと特定の環状オレフィンとのランダム共重合体(b-1)、特定の環状オレフィンの開環(共)重合体(b-2)またはこの開環(共)重合体の水添物(b-3)をエポキシ基含有化合物で変性したエポキシ基含有環状オレフィン系樹脂(b)と、不飽和カルボン酸および／またはその誘導体でグラフト変性したグラフト変性軟質重合体(c)とからなり、(a)成分と(b)成分との重量比が99:1~1:99の範囲内にあり、(c)成分と、(a)成分および(b)成分の総和との重量比が99:1~1:99の範囲内にある。

【効果】本発明の組成物は、特に剛性および耐衝撃性に優れている。

(2)

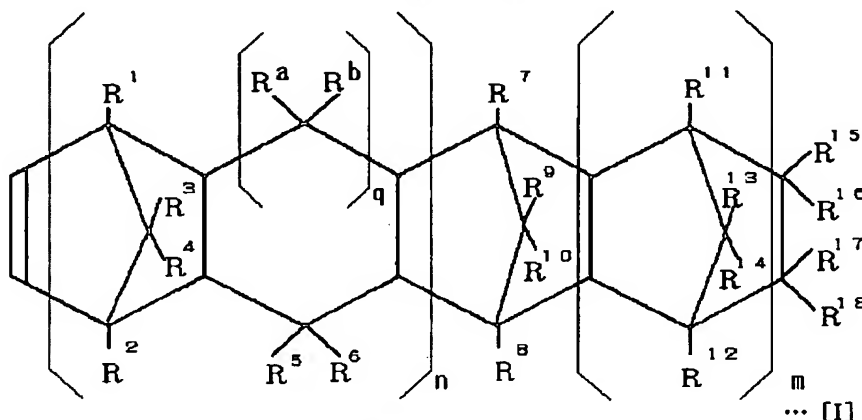
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性ポリオレフィンを不飽和カルボン酸および／またはその誘導体でグラフト変性したグラフト変性結晶性ポリオレフィン(a)と、エチレンと次式 [I] で表わされる環状オレフィンとのランダム共重合体(b-1)、次式 [I] で表される環状オレフィンの開環重合体もしくは開環共重合体(b-2)および該開環重合体もしくは開環共重合体の水添物(b-3)よりなる群から選ばれる環状オレフィン系樹脂をエポキシ基含有化合物でグラフト変性したエポキシ基含有環状オレフィン系樹脂(b)と、

\* 軟質重合体を不飽和カルボン酸および／またはその誘導体でグラフト変性したグラフト変性軟質重合体(c)とからなる組成物であり、

かつ、該組成物中におけるグラフト変性結晶性ポリオレフィン(a)とエポキシ基含有環状オレフィン系樹脂(b)との重量比が99:1～1:99の範囲内にあり、グラフト変性軟質重合体(c)と、グラフト変性結晶性ポリオレフィン(a)およびエポキシ基含有環状オレフィン系樹脂(b)の総和との重量比が99:1～1:99の範囲内にあることを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物；

【化1】



(式中、nは0または1であり、mは0または正の整数であり、qは0または1であり、R<sup>1</sup>～R<sup>18</sup>ならびにR<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、R<sup>15</sup>～R<sup>18</sup>は、互いに結合して単環または多環の基を形成していてもよく、かつ該単環または多環の基が二重結合を有していてもよく、また、R<sup>15</sup>とR<sup>16</sup>とで、またはR<sup>17</sup>とR<sup>18</sup>とでアルキリデン基を形成していてもよい)。

【請求項2】 結晶性ポリオレフィンが、結晶化度が30%を超えるポリプロピレンであることを特徴とする請求項第1項記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項3】 環状オレフィン系樹脂の軟化温度が70～200℃の範囲内にあり、かつ130℃デカリン中で測定した極限粘度[η]が0.05～1.0dl/gの範囲内にあることを特徴とする請求項第1項記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項4】 軟質重合体(c)の23℃における引っ張りモジュラスが0.1～2000kg/cm<sup>2</sup>であることを特徴とする請求項第1項記載のポリオレフィン樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、特に耐衝撃性が向上した成形体を製造することができるポリオレフィン樹脂組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 従来から自動車部品等のように耐衝撃性を要求される樹脂成形体を形成するために、ポリプロピレンのような弾性を有する樹脂を配合した熱可塑性ゴム状弾性体を使用されている。この熱可塑性ゴム状弾性体は、熱可塑性および弾性を有しており、この熱可塑性ゴム状弾性体を使用することにより、引っ張り特性、耐候性、柔軟性および弾性などの特性に優れた成形体を形成することができる。

【0003】 この熱可塑性ゴム状弾性体は、ポリオレフィンを主成分とする樹脂組成物であり、成形体の物性はこのポリオレフィンの結晶化度等によって著しく変動する。例えば、この樹脂組成物中におけるポリオレフィンの結晶化度が低い場合には、得られる成形体の剛性および耐熱性等の特性が充分に高くない。

【0004】 そこで、従来から知られているポリオレフィンが有している優れた耐候性などの特性を損なうことなく、剛性、耐熱性および耐衝撃性など特性に優れた成形体を製造することができる樹脂の出現が望まれている。

【0005】 ポリオレフィンから形成される成形体の耐熱性および剛性を改善する方法として、造核剤を添加する方法、あるいは、熔融状態にあるポリオレフィンを徐冷して結晶化度を向上させる方法が採られているが、その効果は充分であるとは言いがたい。

【0006】 このような従来から知られているポリオレフィンとは別に、エチレンと嵩高なモノマーとを反応させることによって得られる共重合体が知られている。こ



(4)

5

【0014】

【発明の具体的説明】次に本発明のポリオレフィン樹脂組成物について具体的に説明する。本発明のポリオレフィン樹脂組成物は、グラフト変性結晶性ポリオレフィン(a)と、エポキシ基含有環状オレフィン系樹脂(b)と、グラフト変性軟質重合体(c)とからなる組成物である。

【0015】本発明で使用されるグラフト変性結晶性ポリオレフィン(a)は、結晶性ポリオレフィンを不飽和カルボン酸および／またはその誘導体でグラフト変性した変性物である。

【0016】ここで結晶性ポリオレフィンとしては、X線回折法によって測定した結晶化度が30%を超え、好ましくは結晶化度が45%以上、さらに好ましくは55%以上のポリオレフィンが使用される。同時に、この結晶性のポリオレフィン(a-1)としては、23℃における引張モジュラスが2000Kg/cm<sup>2</sup>を超えるポリオレフィンが使用され、特にこの引張モジュラスが、好ましくは5,000~20,000Kg/cm<sup>2</sup>、さらに好ましくは10,000~20,000Kg/cm<sup>2</sup>の範囲内にあるポリオレフィンが使用される。

【0017】このような結晶性ポリオレフィンとしては、ポリプロピレンが特に好ましい。この結晶性ポリオレフィンとしてポリプロピレンを使用する場合、プロピレンの単独重合体を使用することができる他、プロピレンと他のα-オレフィンとの共重合体をも使用することができる。そして、このようなポリプロピレンとしては、プロピレンから誘導される繰り返し単位を50モル%以上、好ましくは80モル%以上含有するポリプロピレンが使用される。ここでプロピレンと共重合する他のα-オレフィンの例としては、エチレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、3-メチルブテン-1およびヘキセン-1のような炭素数2~20のα-オレフィン(プロピレンを除く)を挙げることができる。このような結晶性ポリプロピレンは通常は0.88~0.92g/cm<sup>3</sup>程度の密度を有しており、さらにメルト・フロー・レート(MFR)は0.01~300、好ましくは0.1~100の範囲内にあり、135℃のデカリン中で測定した極限粘度[η]は、通常は0.5~5dl/gの範囲内にある。また、本発明では、融点が、通常は120~180℃、ガラス転移温度が、通常は-20~20℃、そして軟化温度が100~170℃の範囲内にあるポリプロピレンが使用しやすい。

【0018】なお、上記結晶性ポリオレフィンは、結晶性を損なわない範囲内で鎖状非共役ジエンから誘導される繰り返し単位および／または環状非共役ジエンから誘導される繰り返し単位を有していてもよい。本発明で使用される結晶性ポリオレフィン中におけるこのような非共役ジエンから誘導される繰り返し単位の含有率は、通常は5モル%以下、好ましくは3モル%以下である。

【0019】このようなポリプロピレンは、種々の方法

6

により製造することができ、例えば、不飽和炭化水素溶媒中でトリエチルアルミニウムのような有機アルミニウム化合物と塩化チタンのような固体チタン触媒成分を含む複合触媒を用いて、1~40気圧の反応圧力、20~120℃の反応温度でプロピレンおよび必要により他のα-オレフィンを添加して液相重合させた後、触媒を水で分解して除去し、次いで溶媒を除去することにより製造することができる。

【0020】本発明で使用されるグラフト変性ポリオレフィン(a)は、例えば上記のような結晶性ポリプロピレンのような結晶性ポリオレフィンを不飽和カルボン酸および／またはその誘導体でグラフト変性されたグラフト変性物である。

【0021】ここで使用される不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸<sup>TM</sup>(エンドシス-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸)を挙げることができる。さらに、上記の不飽和カルボン酸の誘導体の例としては、不飽和カルボン酸無水物、不飽和カルボン酸ハライド、不飽和カルボン酸アミド、不飽和カルボン酸イミドおよび不飽和カルボン酸のエステル化合物を挙げることができる。このような誘導体の具体的な例としては、塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチルおよびマレイン酸ジメチルを挙げることができる。

【0022】これらのグラフトモノマーは、単独で使用することもできるし、組み合わせて使用することもできる。上記のようなグラフトモノマーのうちでは、不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物が好ましく、さらにマレイン酸、ナジック酸<sup>TM</sup>またはこれらの酸無水物が特に好ましい。

【0023】本発明で使用されるグラフト変性結晶性ポリオレフィン(a)は、例えば上記のようなグラフトモノマーと結晶性ポリオレフィンとを、従来公知の種々の方法を採用して変性することにより製造することができる。たとえば、前記未変性の結晶性ポリオレフィンを溶融させ、グラフトモノマーを添加してグラフト重合させる方法、あるいは未変性の結晶性ポリオレフィンおよびグラフトモノマーを溶媒に溶解させてグラフト共重合させる方法がある。さらに、グラフト変性結晶性ポリオレフィンを製造する方法としては、未変性の結晶性ポリオレフィンを所望のグラフト変性率になるようにグラフトモノマーを配合して変性する方法、予め高グラフト変性率のグラフト変性結晶性ポリオレフィンを調製し、この高変性率のグラフト変性結晶性ポリオレフィンを未変性の結晶性ポリオレフィンで希釈して所望の変性率のグラフト変性結晶性ポリオレフィンを製造する方法がある。本発明においては、いずれの方法により製造したグラフト変性結晶性ポリオレフィンをも使用することもでき

(5)

7

る。そして、本発明において使用されるグラフト変性結晶性オレフィン系樹脂の変性率は、通常は、0.01～5重量%、好ましくは0.1～4重量%の範囲内にある。

【0024】前記グラフトモノマーを効率よくグラフト共重合させるためには、グラフト反応は通常60～350℃の温度で行われる。このような反応においてはラジカル開始剤を用いることにより反応効率が向上する。

【0025】ラジカル開始剤としては、有機ペルオキシド、有機ペルエステルが好ましく使用され、このようなラジカル開始剤の具体的な例としては、ベンゾイルペルオキシド、ジクロロベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ペルオキシドベンゾエート)ヘキシン-3、1,4-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルアセテート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルフェニルアセテート、tert-ブチルペルイソブチレート、tert-ブチルペル-sec-オクトエート、tert-ブチルペルピバレート、クミルペルピバレートおよびtert-ブチルペルジエチルアセテートを挙げることができる。さらに本発明においてはラジカル開始剤としてアゾ化合物を使用することもでき、このアゾ化合物の具体的な例としては、アゾビスイソブチロニトリルおよび\*

8

\*びジメチルアゾイソブチレートを挙げることができる。

【0026】これらのうちでは、ラジカル開始剤として、ベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1,4-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン等のジアルキルペルオキシドが好ましく用いられる。

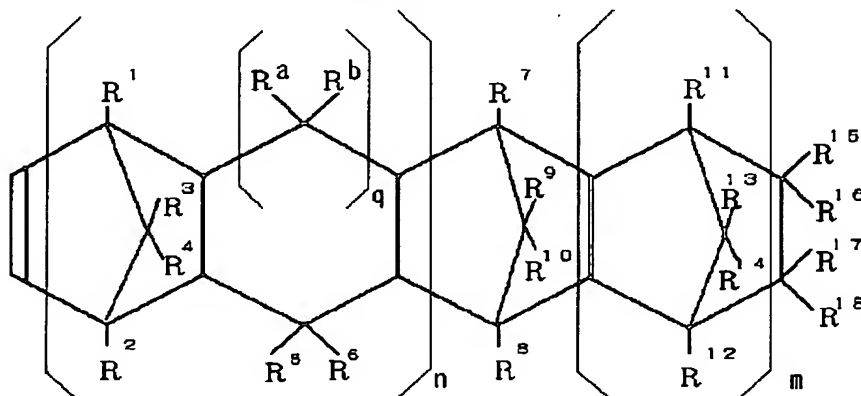
【0027】ラジカル開始剤は、未変性の結晶性ポリオレフィン100重量部に対して通常は0.001～5重量部の範囲内の量で使用される。上記のようにグラフト変性しても、結晶化度、引張モジュラスは、殆ど変化しない。

【0028】本発明で使用されるエポキシ基含有環状オレフィン系樹脂(b)は、(b-1)エチレンと次式[I]で表わされる環状オレフィンとのランダム共重合体、(b-2)次式[I]で表される環状オレフィンの開環重合体もしくは開環共重合体および(b-3)上記開環重合体もしくは開環共重合体の水添物のうちのいずれかの環状オレフィン系樹脂をエポキシ基含有化合物でグラフト変性した変性物である。

【0029】ここで環状オレフィンとは次式[I]で表すことができる。

【0030】

【化3】



【0031】

ただし、上記式[I]において、nは0または1であり、mは0または正の整数であり、qは0または1である。

【0032】また、R<sup>1</sup>～R<sup>18</sup>ならびにR<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表す。ここで、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子を挙げることができる。また、炭化水素基としては、それぞれ独立に、通常は、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数3～15のシクロアルキル基を挙げることができ、

… [I]

アルキル基の具体的な例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基を挙げることができる。またシクロアルキル基の具体的な例としては、シクロヘキシル基を挙げることができる。

【0033】さらに、上記式[I]において、R<sup>15</sup>とR<sup>16</sup>とが、R<sup>17</sup>とR<sup>18</sup>とが、さらにR<sup>15</sup>とR<sup>17</sup>とが、R<sup>16</sup>とR<sup>18</sup>とがR<sup>15</sup>とR<sup>18</sup>とが、あるいはR<sup>16</sup>とR<sup>17</sup>とがそれぞれ結合して(互いに共同して)、単環または多環の基を形成していてもよく、しかも、このようにして形成

(6)

9

された単環または多環の基が二重結合を有していてもよい。

【0034】また、R<sup>15</sup>とR<sup>16</sup>とで、またはR<sup>17</sup>とR<sup>18</sup>とでアルキリデン基を形成していてもよい。このようなアルキリデン基は、通常は炭素原子数2～20のアルキリデン基であり、このようなアルキリデン基の具体的な例としては、エチリデン基、プロピリデン基およびイソプロピリデン基を挙げることができる。

【0035】上記式〔I〕で表わされる環状オレフィン<sup>10</sup>は、シクロペンタジエン類と相応するオレフィン類あるいは相当する環状オレフィン類とを、ディールス・アルダー反応を利用して縮合させることにより容易に製造することができる。

【0036】本発明において使用される上記式〔I〕で表わされる環状オレフィンとしては、具体的には、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン誘導体、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2</sup>.5.1<sup>7</sup>.10]-3-ドデセン誘導体、ヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3</sup>.6.1<sup>10</sup>.13.0<sup>2</sup>.7.0<sup>9</sup>.14]-4-ヘプタデセン誘導体、

10

オクタシクロ[8.8.0.1<sup>2</sup>.9.14.7.1<sup>11</sup>.18.1<sup>13</sup>.16.0<sup>3</sup>.8.0<sup>12</sup>.17]-5-ドコセン誘導体、ペンタシクロ[6.6.1.1<sup>3</sup>.6.0<sup>2</sup>.7.0<sup>9</sup>.14]-4-ヘキサデセン誘導体、ヘプタシクロ-5-イコセン誘導体、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体、トリシクロ[4.3.0.1<sup>2</sup>.5]-3-デセン誘導体、トリシクロ[4.3.0.1<sup>2</sup>.5]-3-ウンデセン誘導体、ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3</sup>.6.0<sup>2</sup>.7.0<sup>9</sup>.13]-4-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシクロ[4.7.0.1<sup>2</sup>.5.0<sup>8</sup>.13.1<sup>9</sup>.12]-3-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロ[7.8.0.1<sup>3</sup>.6.0<sup>2</sup>.7.1<sup>10</sup>.17.0<sup>11</sup>.16.1<sup>12</sup>.15]-4-エイコセン誘導体、およびノナシクロ[9.10.1.1.4.7.0<sup>3</sup>.8.0<sup>2</sup>.10.0<sup>12</sup>.21.1<sup>13</sup>.20.0<sup>14</sup>.19.1<sup>15</sup>.18]-5-ペンタコセン誘導体を挙げることができる。

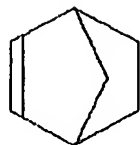
【0037】以下にこのような化合物の具体的な例を示す。

【0038】

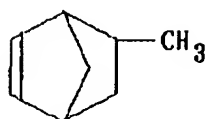
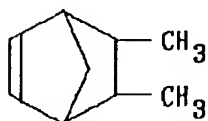
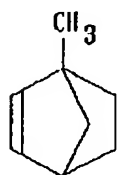
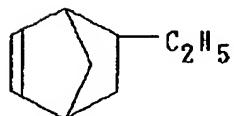
【化4】

(7)

式 [ I ] で表される環状オレフィンとしては、  
 具体的には以下に記載する化合物を挙げることができる。



ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

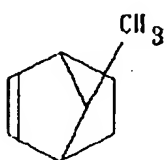
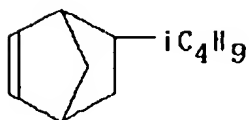
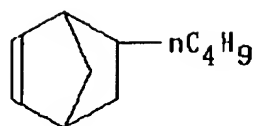
6-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト  
-2-エン5,6-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘ  
プト-2-エン1-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト  
-2-エン6-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプト  
-2-エン

【0039】

【化5】

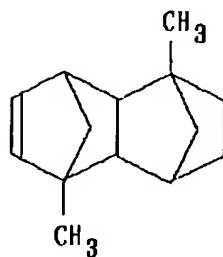
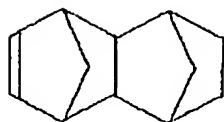


13



などのようなビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

誘導体



(8)

14

6-n-ブチルビシクロ[2.2.1]ヘプ

ト-2-エン

6-イソブチルビシクロ[2.2.1]ヘ

プト-2-エン

7-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト

-2-エン

テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

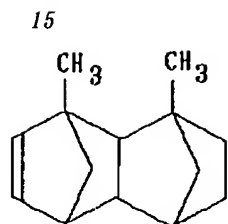
5,10-ジメチルテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

【0040】

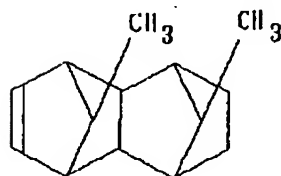
【化6】

(9)



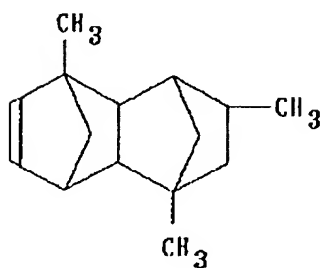
16  
2,10-ジメチルテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドアセン



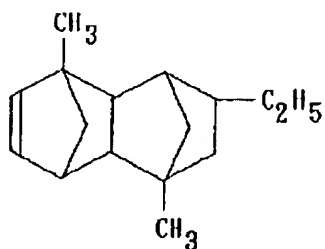
11,12-ジメチルテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドアセン



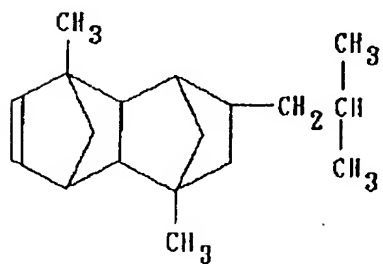
2,7,9-トリメチルテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドアセン



9-エチル-2,7-ジメチルテトラシ

クロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドアセン



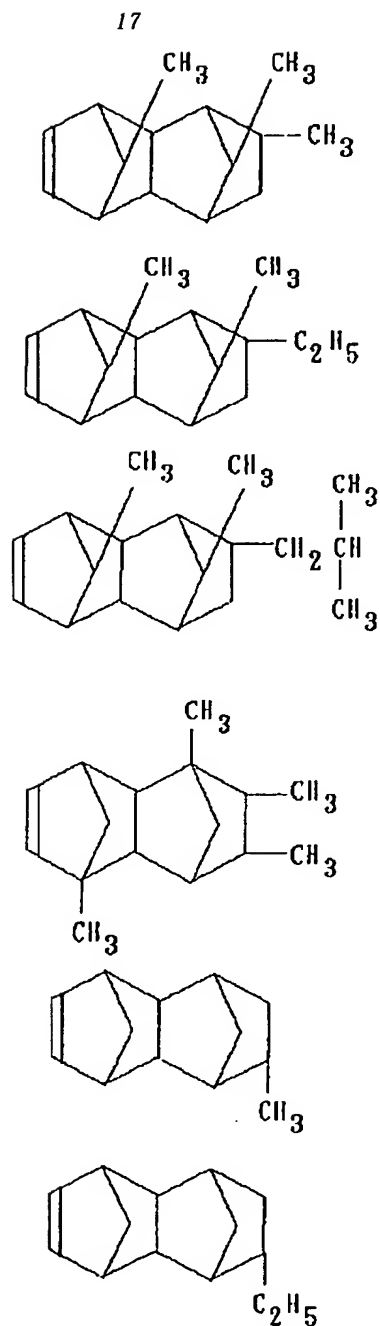
9-イソブチル-2,7-ジメチルテト

ラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ド  
アセン

【0041】

【化7】

(10)



18  
9, 11, 12-トリメチルテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

9-エチル-11, 12-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

9-イソブチル-11, 12-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

5, 8, 9, 10-テトラメチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

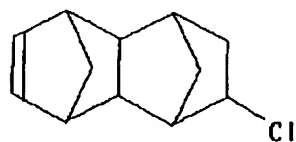
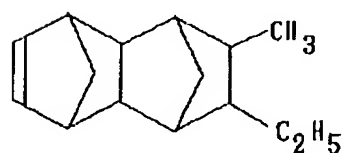
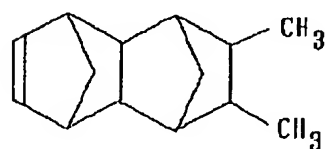
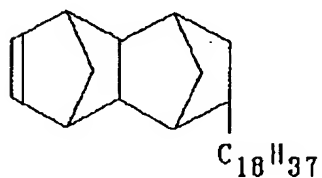
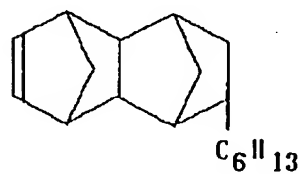
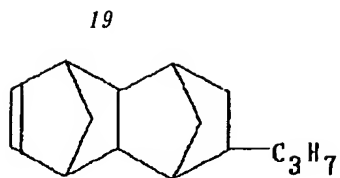
8-メチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

8-エチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

【0042】

【化8】

(11)



【0043】

20

8-プロピルテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

8-ヘキシルテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

8-ステアリルテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

8,9-ジメチルテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

8-エチル-9-メチルテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

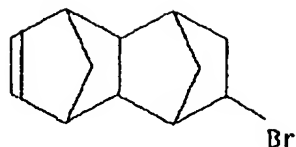
8-クロロテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

【化9】

(12)

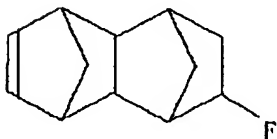
21



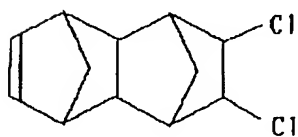
22  
8-ブロモテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

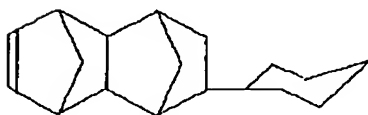
8-フルオロテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

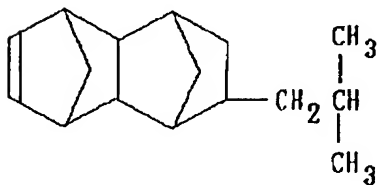
8,9-ジクロロテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

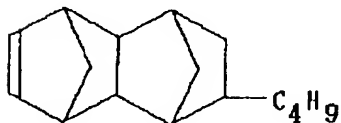
8-シクロヘキシルテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

8-イソブチルテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

8-ブチルテトラシクロ

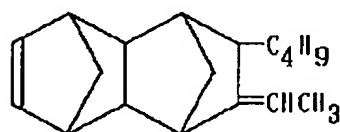
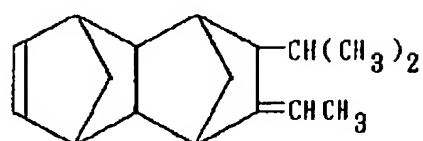
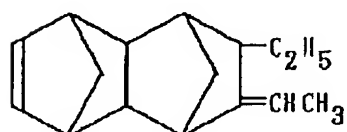
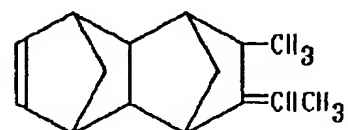
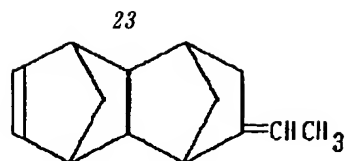
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

などのテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデ  
セン誘導体：

【0044】

【化10】

(13)



24  
8-エチリデンテトラシクロ[4.4.

0.12.5.17.10]-3-ドデセン

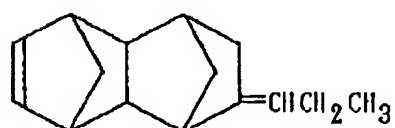
8-エチリデン-9-メチルテトラシ  
クロ[4.4.0.12.5.17.10]-3-ドデセ  
ン

8-エチリデン-9-エチルテトラシ  
クロ[4.4.0.12.5.17.10]-3-ドデセ  
ン

8-エチリデン-9-イソプロピルテ  
トラシクロ[4.4.0.12.5.17.10]-3-  
ドデセン

8-エチリデン-9-ブチルテトラシ  
クロ[4.4.0.12.5.17.10]-3-ドデセ  
ン

などのエチリデンテトラシクロ[4.4.0.12.5.17  
.10]-3-ドデセン誘導体：

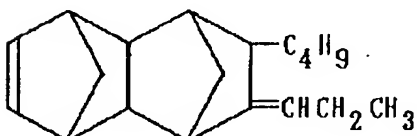
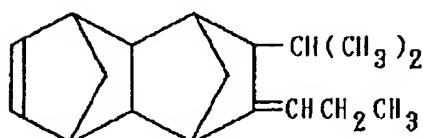
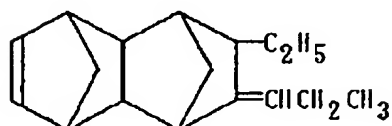
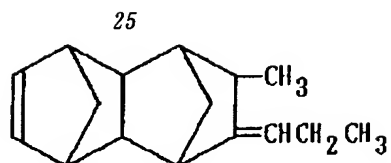


8-n-プロピリデンテトラシクロ  
[4.4.0.12.5.17.10]-3-ドデセン

【0045】

【化11】

(14)



26  
8-n-プロピリデン-9-メチルテ

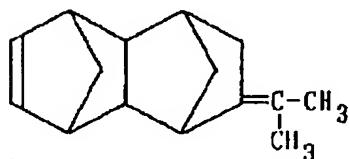
ラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ド  
アセン

8-n-プロピリデン-9-エチルテ  
ラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ド  
アセン

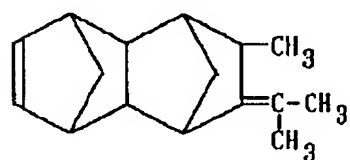
8-n-プロピリデン-9-イソプロピ  
ルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>  
]-3-ドアセン

8-n-プロピリデン-9-ブチルテ  
ラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ド  
アセン

などのプロピリデンテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.  
1<sup>7,10</sup>]-3-ドアセン誘導体；



8-イソプロピリデンテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドアセン

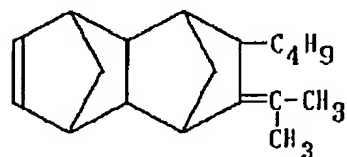
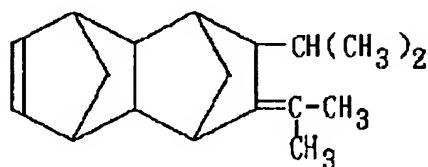
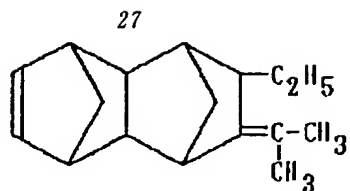


8-イソプロピリデン-9-メチルテ  
トラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-  
ドアセン

【0046】

【化12】

(15)

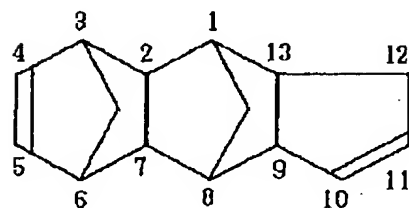


28  
8-イソプロピリデン-9-エチルテ  
トラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-  
ドデセン

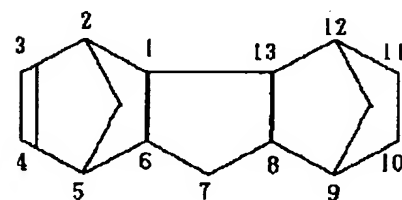
8-イソプロピリデン-9-イソプロ  
ピルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-  
ドデセン

8-イソプロピリデン-9-ブチルテ  
トラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-  
ドデセン

などのイソプロピリデンテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン誘導体：



ペンタシクロ[6.5.1.13.6.0<sup>2,7</sup>  
1<sup>0,13</sup>]-4,10-ペンタデカジエン



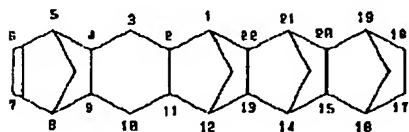
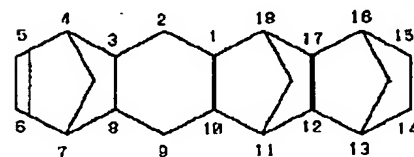
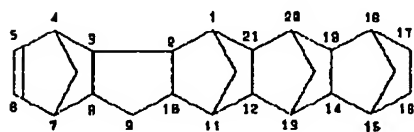
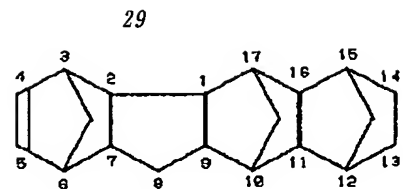
ペンタシクロ[7.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,1</sup>  
2.0<sup>8,13</sup>]-3-ペンタデセン

【0047】

【化13】



(16)



【0048】

30

ヘプタシクロ [8.7.0.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10</sup>.17.1<sup>12</sup>.15.0<sup>2,7</sup>.0<sup>11,16</sup>] -4-エイコ

セン

ノナシクロ [10.9.1.1<sup>4,7</sup>.1<sup>13,2</sup>0.1<sup>15</sup>.18.0<sup>3,8</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>12,21</sup>.0<sup>14</sup>.

19] -5-ペンタコセン

ヘプタシクロ [8.8.0.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11</sup>.18.1<sup>13</sup>.16.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>] -5-ヘンエ

イコセン

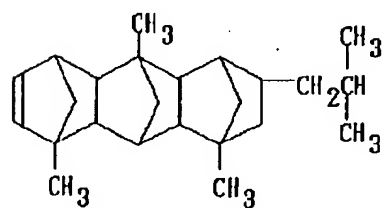
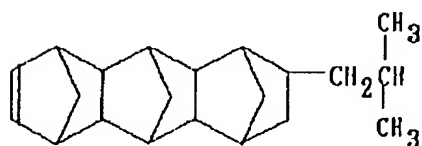
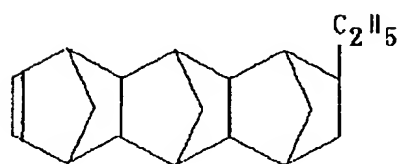
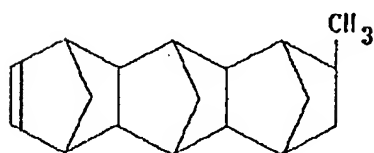
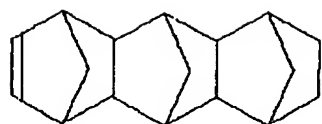
ノナシクロ [10.10.1.1<sup>5,8</sup>.1<sup>14,21</sup>.1<sup>16</sup>.19.0<sup>2,11</sup>.0<sup>4,9</sup>.0<sup>13,22</sup>.0<sup>15,2</sup>

0] -5-ヘキサコセン

【化14】

(17)

31



32

ヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3</sup>.6.1<sup>10</sup>.13.0<sup>2</sup>.7.0<sup>9</sup>.14]-4-ヘプタデセン

12-メチルヘキサシクロ[6.6.1

.1<sup>3</sup>.6.1<sup>10</sup>.13.0<sup>2</sup>.7.0<sup>9</sup>.14]-4-ヘプ

タデセン

12-エチルヘキサシクロ[6.6.1

.1<sup>3</sup>.6.1<sup>10</sup>.13.0<sup>2</sup>.7.0<sup>9</sup>.14]-4-ヘプ

タデセン

12-イソブチルヘキサシクロ[6.6

.1.1<sup>3</sup>.6.1<sup>10</sup>.13.0<sup>2</sup>.7.0<sup>9</sup>.14]-4-ヘ

プタデセン

1,6,10-トリメチル-12-イソブチ

ルヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3</sup>.6.1<sup>10</sup>.13.0<sup>2</sup>.7.0<sup>9</sup>.14]-4-ヘプタデセ

ン

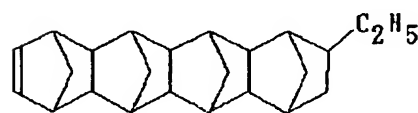
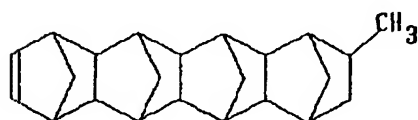
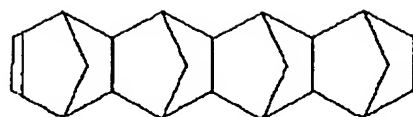
などのヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3</sup>.6.1<sup>10</sup>.13.0<sup>2</sup>.7.0<sup>9</sup>.14]-4-ヘプタデセン誘導体；

【0049】

【化15】

(18)

33



34

オクタシクロ [8.8.0.12.9.14.7

.111.18.113.16.03.8.012.17]-5-

ドコセン

15-メチルオクタシクロ [8.8.0

.12.9.14.7.111.18.113.16.03.8

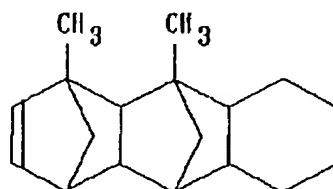
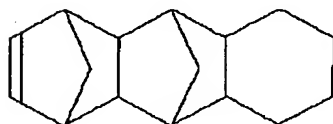
.012.17]-5-ドコセン

15-エチルオクタシクロ [8.8.0

.12.9.14.7.111.18.113.16.03.8

.012.17]-5-ドコセン

などのオクタシクロ [8.8.0.12.9.14.7.111.1  
8.113.16.03.8.012.17]-5-ドコセン誘導体；



ペンタシクロ [6.6.1.13.6.02.7

.09.14]-4-ヘキサデセン

1,3-ジメチルペンタシクロ [6.6.

1.13.6.02.7.09.14]-4-ヘキサデ

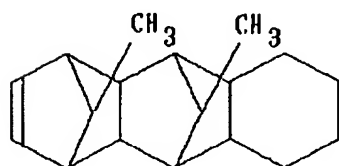
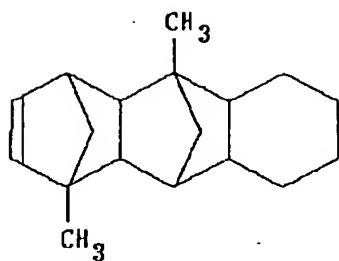
セン

【0050】

【化16】

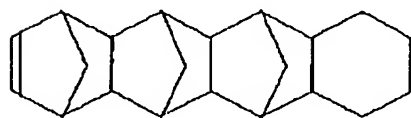
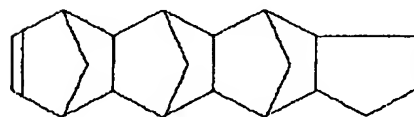
(19)

35



などのペンタシクロ [6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-

4-ヘキサデセン誘導体；



などのヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体あるい

はヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体；

36

1,6-ジメチルペンタシクロ [6.6.

1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘキサデ

セン

15,16-ジメチルペンタシクロ

[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘキサ

デセン

ヘプタシクロ [8.7.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>

.1<sup>11,17</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,16</sup>]-5-エイコセ

ン

ヘプタシクロ [8.8.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>

.1<sup>11,18</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]-5-エイコセ

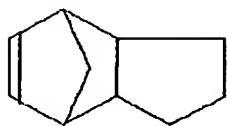
ン

【0051】

【化17】

(20)

37



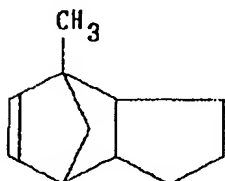
38

トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-デセ

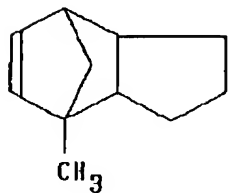
ン

2-メチルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>

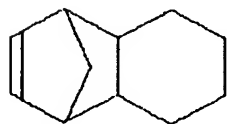
]-3-デセン

5-メチルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>

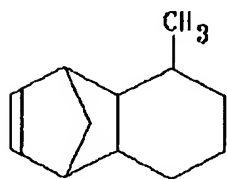
]-3-デセン

などのトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-デセン誘導体トリシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>]-3-ウン

デセン

10-メチルトリシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>

]-3-ウンデセン



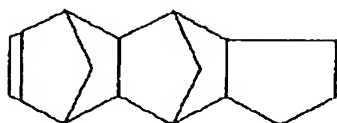
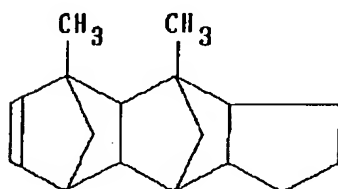
【0052】

【化18】

(21)

39  
などのトリシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>]-3-ウンデセン誘

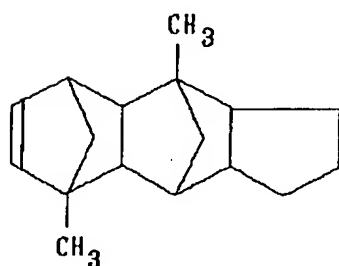
導体；

ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-4-ペンタデセン

1,3-ジメチルペンタシクロ[6.5.

1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-4-ペンタデセ

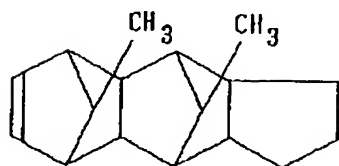
ン



1,6-ジメチルペンタシクロ[6.5.

1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-4-ペンタデセ

ン



14,15-ジメチルペンタシクロ[6.

5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-4-ペンタデ

セン

などのペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-

4-ペンタデセン誘導体等を挙げることができる。

【0053】環状オレフィン系樹脂として使用される環状オレフィンランダム共重合体(b-1)について説明する。環状オレフィンランダム共重合体(b-1)は、例えば、触媒の存在下に、液相中でエチレンと、上記式

【I】で表される環状オレフィン化合物（不飽和単量体）とを共重合させることにより得ることができる。【0054】本発明において、上記の式【I】で表わされる環状オレフィン化合物と共重合して環状オレフィンランダム共重合(b-1)を構成する単量体は、エチレンである。ただし、本発明で用いられる環状オレフィンランダム共重合体には、オレフィン化合物としてエチレンの他に、他のオレフィン化合物が共重合していてもよい。

【0055】ここでエチレンおよび上記の式【I】で表わされる環状オレフィン化合物と共重合させることができる他のオレフィン化合物の例としては、プロピレン、

1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンおよび1-エイコセン等の炭素原子数が3~20のα-オレフィン；シクロペンテン、シクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセン、シクロオクテンおよび3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデン等のシクロオレフィン；1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンおよび5-ビニル-2-ノルボルネン等の非共役ジエン類；ノルボルネン-2、5-メチルノルボルネン-2、5-エチルノルボルネン-2、5-イソプロピルノルボルネン-2、5-n-ブチルノルボルネン-2、5-i-ブチルノルボルネン-2、5,6-ジメチルノルボルネン-2、5-クロロノルボルネン-2、2-フルオロノルボルネン-2および5,6-ジ

(22)

41

クロロノルボルネン-2等のノルボルネン類を挙げることができる。

【0056】上記のエチレンと式 [I] で表わされる環状オレフィンとの反応は、通常は、炭化水素溶媒中で行われる。ここで用いられる炭化水素溶媒としては、たとえばヘキサン、ヘプタン、オクタンおよび灯油等の脂肪族炭化水素；シクロヘキサンおよびメチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエンおよびキシレン等の芳香族炭化水素を挙げることができる。さらに環状オレフィンランダム共重合体の調製の際に使用できる重合性不飽和単量体のうちで反応温度において液体である化合物を反応溶媒として用いることもできる。これらの溶媒は単独で、あるいは組合わせて使用することができる。

【0057】上記のエチレンと式 [I] で表わされる環状オレフィンと必要によりエチレン以外のオレフィンとの反応の際に用いられる触媒としては、反応溶媒として用いる炭化水素溶媒に可溶性のパナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒を挙げることができる。

【0058】ここで触媒として用いられるパナジウム化合物としては、式  $VO(OR)_aV_b$ 、若しくは、式  $V(OR)_cX_d$  で表わされる化合物を挙げることができる。ただし、上記の式において、Rは炭化水素基であり、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a + b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c + d \leq 4$  の関係を有する。

【0059】さらにパナジウム化合物は、上記式で表わされるパナジウム化合物の電子供与体付加物であってもよい。これらのパナジウム化合物の例としては、 $VOCl_3$ 、 $VO(OC_2H_5)Cl_2$ 、 $VO(OC_2H_5)_2Cl$ 、 $VO(O-is-C_3H_7)Cl_2$ 、 $VO(O-n-C_4H_9)Cl_2$ 、 $VO(OC_2H_5)_3$ 、 $VOBr_2$ 、 $VCl_4$ 、 $VOCl_2$ 、 $VO(O-n-C_4H_9)_3$ 、 $VCl_3 \cdot 2(OC_8H_{17}OH)$  等のパナジウム化合物を挙げることができる。これらのパナジウム化合物は単独で、あるいは組合わせて使用することができる。

【0060】また、上記のパナジウム化合物と付加物を形成する電子供与体の例としては、アルコール、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸または無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物、アルコキシシラン等の含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネート等の含窒素電子供与体を挙げることができる。

【0061】このような電子供与体として用いられる具体的な化合物の例としては、炭素原子数1～18のアルコール類、炭素原子数6～20のフェノール類（これらのフェノール類は、低級アルキル基を有してよい）、炭素原子数3～15のケトン類、炭素原子数2～15のアルデヒド類、炭素原子数2～30の有機酸エステル類、炭素原子数2～15の酸ハライド類、炭素原子数2～2

42

0のエーテル類、アミン類、ニトリル類およびアルコキシシラン類を挙げることができる。これらの電子供与体は、単独であるいは組合わせて使用することができる。

【0062】ここで使用される有機アルミニウム化合物としては、分子内に少なくとも1個のAl-炭素結合を有する化合物を用いることができる。ここで有機アルミニウム化合物の例としては、(i) 式  $R^1_mAl(OR^2)_nH_pX_q$ （ここで  $R^1$  および  $R^2$  は、炭素原子数が、通常は1～15、好ましくは1～4の炭化水素基で、これらは互いに同一でも異なってもよい。Xはハロゲン、mは  $0 \leq m \leq 3$ 、nは  $0 \leq n < 3$ 、pは  $0 \leq p < 3$ 、qは  $0 \leq q < 3$  の数であって、しかも  $m + n + p + q = 3$  である）で表わされる有機アルミニウム化合物、(ii) 式  $M^1AlR^1_4$ （ここで  $M^1$  はLi、Na、Kであり、 $R^1$  は前記と同じ意味である）で表わされる第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物を挙げることができる。

【0063】前記の式 (i) で表わされる有機アルミニウム化合物としては、具体的には以下に記載する化合物を挙げることができる。

式  $R^1_mAl(OR^2)_{3-m}$ （ここで  $R^1$  および  $R^2$  は前記と同じ意味であり、mは好ましくは  $1.5 \leq m < 3$  の数である）で表わされる化合物。

【0064】式  $R^1_mAlX_{3-m}$ （ここで  $R^1$  は前記と同じ意味であり、Xはハロゲン、mは好ましくは  $0 < m < 3$  である）で表わされる化合物。

式  $R^1_mAlH_{3-m}$ （ここで  $R^1$  は前記と同じ意味であり、mは好ましくは  $2 \leq m < 3$  である）で表わされる化合物。

【0065】式  $R^1_mAl(OR^2)_nX_q$ （ここで  $R^1$  および  $R^2$  は前記と同じ意味である。Xはハロゲン、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$  で、 $m + n + q = 3$  である）で表わされる化合物。

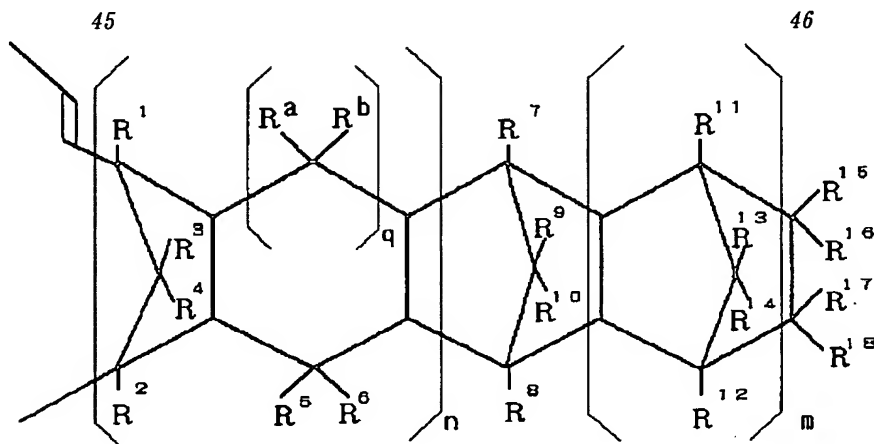
【0066】上記式 (ii) で表わされる有機アルミニウム化合物の具体的な例としては、トリアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムアルコキシド、アルキルアルミニウムセスキアルコキシド、式  $R^{1.5}Al(OR^2)_{0.5}$  等で表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド、アルキルアルミニウムジハライドのように部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムヒドリド、アルキルアルミニウムジヒドリドのように部分的に水素化されたアルキルアルミニウムならびに部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムを挙げることができる。

【0067】また、有機アルミニウム化合物は、たとえば酸素原子あるいは窒素原子を介して、2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物のように式

【化20】



(24)



【0078】

なお、上記式 [III] において、 $R^1 \sim R^{18}$ 、 $R^a$  および  $R^b$ 、並びに  $m$ 、 $n$  および  $q$  は式 [I] におけるのと同じ意味である。

【0079】また、この開環重合体の水添物（水素化開環重合体）(b-3) は、上記のようにして得られた環状オレフィン開環重合体を、水素添加触媒の存在下に水素で還元することにより製造することができる。

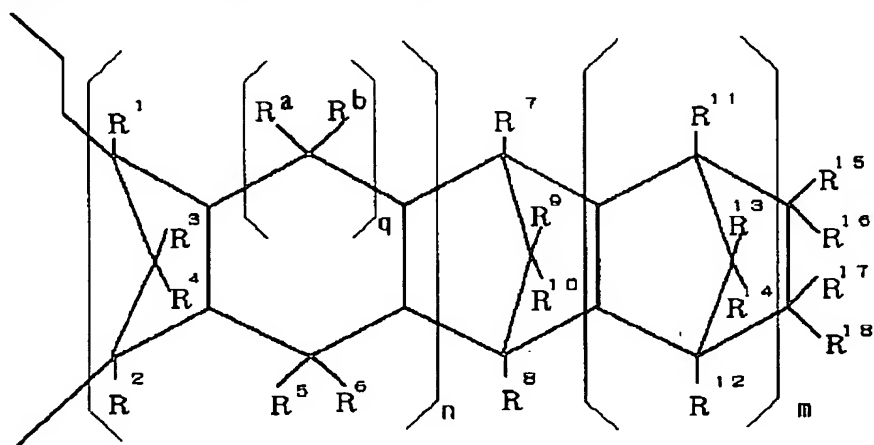
... [III]

\* 【0080】この水素化開環重合体(b-3) 中において式 [I] で表される環状オレフィンで表される環状オレフィンの少なくとも一部は [IV] で表される構造を有していると考えられる。

【0081】

【化21】

\*



【0082】

なお、上記式 [IV] において、 $R^1 \sim R^{18}$ 、 $R^a$  および  $R^b$ 、並びに  $m$ 、 $n$  および  $q$  は式 [I] におけるのと同じ意味である。

【0083】上記式 [I] で表される環状オレフィンから誘導される式 [II]、[III] または [IV] で表されると考えられる繰り返し単位を有する環状オレフィン系樹脂の135℃のデカリン中で測定した極限粘度  $[\eta]$  は、0.3~2.0 dl/g の範囲内、好ましくは0.4~1.2 dl/g の範囲内にある。また、この環状オレフィン系樹脂のサーマル・メカニカル・アナライザーで測定した軟化温度 (TMA) は、通常、70~200℃の範囲内、好ましくは100~180℃の範囲内にあり、さらに、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、通常、50~190℃の範囲内、好ましくは80~170℃の範囲内にあり、X

... [IV]

線回折法によって測定した結晶化度は、通常、0~20%の範囲内、好ましくは0~2%の範囲内にある。

【0084】本発明で使用されるエポキシ基含有環状オレフィン系樹脂(b)は、上記のような環状オレフィンランダム共重合体(b-1)、環状オレフィン開環重合体あるいは開環共重合体(b-2)および環状オレフィン開環重合体あるいは開環共重合体の水添物(b-3)をエポキシ基を含有するグラフトモノマーで変性することにより得られる。

【0085】ここで使用されるエポキシ基を含有するグラフトモノマーの例としては、グリシジルマレエート、グリシジルアクリレートおよびグリシジルメタクリレートを挙げることができる。これらのエポキシ基を含有するグラフトモノマーは、単独で使用することもできる

(25)

47

し、組み合わせて使用することもできる。

【0086】上記のようなエポキシ基を含有するグラフトモノマーのうちでは、グリシジルアクリレートおよび/またはグリシジルメタクリレートが特に好ましい。本発明で使用されるエポキシ基含有環状オレフィン系樹脂(b)は、例えば上記のようなエポキシ基を含有するグラフトモノマーと環状オレフィン系樹脂とを、従来公知の種々の方法を採用して変性することにより製造することができる。たとえば、前記未変性の環状オレフィン系樹脂を溶解させ、エポキシ基を含有するグラフトモノマーを添加してグラフト重合させる方法、あるいは未変性の環状オレフィン系樹脂およびエポキシ基を含有するグラフトモノマーを溶媒に溶解させてグラフト重合させる方法がある。さらに、エポキシ基含有環状オレフィン系樹脂(b)を製造する方法としては、未変性の環状オレフィン系樹脂を所望の変性率になるようにエポキシ基を含有するグラフトモノマーを配合して変性する方法、予め高変性率のエポキシ基含有環状オレフィン系樹脂を調製し、この高変性率のエポキシ基含有環状オレフィン系樹脂を未変性の環状オレフィン系樹脂で希釈して所望の変性率のエポキシ基含有環状オレフィン系樹脂を製造する方法がある。本発明においては、いずれの方法により製造したエポキシ基含有環状オレフィン系樹脂をも使用することもできる。そして、本発明において使用されるエポキシ基含有環状オレフィン系樹脂の変性率は、通常は、0.01~5重量%、好ましくは0.1~4重量%の範囲内にある。前記グラフトモノマーを効率よくグラフト重合させるためには、グラフト反応は通常60~350℃の温度で行われる。

【0087】このような反応においてはラジカル開始剤を用いることにより反応効率が向上する。ラジカル開始剤としては、グラフト変性結晶性ポリオレフィンを変性する際に使用する有機ペルオキシドあるいは有機ペルエステルが使用される。

【0088】ラジカル開始剤は、未変性の環状オレフィン系樹脂100重量部に対して通常は0.001~5重量部の範囲内の量で使用される。上記のように変性することによっても、環状オレフィン系樹脂の特性は殆ど変化しない。

【0089】本発明において使用されるグラフト変性軟質重合体(c)は、23℃における引張りモジュラスが、0.1kg/cm<sup>2</sup>~2000kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは1kg/cm<sup>2</sup>~1500kg/cm<sup>2</sup>の範囲内にあるグラフト変性された共重合体ゴムである。

【0090】さらに、このようなグラフト変性軟質重合体(c)のガラス転移温度(Tg)は、0℃以下であり、好ましくは0℃~150℃、特に好ましくは-80~-20℃の範囲内にある。さらに、このグラフト変性軟質重合体(c)の135℃のデカリン中で測定した極限粘度

[η]は、通常は0.2~10dl/g、好ましくは1~5

48

dl/gである。またその密度は、通常は0.82~0.96g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.84~0.92g/cm<sup>3</sup>である。さらに、このグラフト変性軟質重合体(c)のX線回折法によって測定した結晶化度は、通常は30%以下、好ましくは25%以下であり、このグラフト変性軟質重合体(c)は、低結晶性乃至非晶性であることが好ましい。

【0091】本発明で使用されるグラフト変性軟質重合体(c)がグラフト変性α-オレフィン共重合体である場合には、このようなグラフト変性α-オレフィン共重合体としては、具体的には、(イ)グラフト変性エチレン・α-オレフィン共重合体ゴム、(ロ)グラフト変性プロピレン・α-オレフィン共重合体ゴムが例示できる。上記のグラフト変性エチレン・α-オレフィン共重合体ゴム(イ)およびグラフト変性プロピレン・α-オレフィン共重合体ゴム(ロ)は単独で使用することもできるし、さらに両者を組み合わせて使用することもできる。

【0092】上記のグラフト変性エチレン・α-オレフィン共重合体ゴム(イ)を構成するα-オレフィンとしては、通常、炭素原子数3~20のα-オレフィン、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンおよびこれらの混合物を挙げることができる。このうち特にプロピレンおよび/または1-ブテンが好ましい。

【0093】また、グラフト変性プロピレン・α-オレフィン共重合体ゴム(ロ)を構成するα-オレフィンとしては、通常、炭素原子数4~20のα-オレフィン、たとえば1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンおよびこれらの混合物を挙げることができる。このうち特に1-ブテンが好ましい。

【0094】なお、本発明で使用されるグラフト変性エラストマー(c)は、その特性を損なわない範囲内で、ジエン化合物から誘導される繰返し単位等のようなα-オレフィンから誘導される繰返し単位以外の繰返し単位を有していてもよい。

【0095】例えば、本発明で使用されるグラフト変性エラストマーに含まれることが許容される繰返し単位としては、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエンおよび7-メチル-1,6-オクタジエンのような鎖状非共役ジエン；シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチルテトラヒドロインデン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネンおよび6-クロロメチル-5-イソプロベニル-2-ノルボルネンのような環状非共役ジエン；2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネンおよび2-プロベニル-2,2-ノルボルナジエン等のジエン化合物から誘導される繰返し単位を挙げることができる。α-オレフィン共重合体中における上記のような

(26)

49

ジエン成分から誘導される繰り返し単位の含有量は、通常は10モル%以下、好ましくは5モル%以下である。

【0096】本発明でグラフト変性軟質重合体(c)として使用されるグラフト変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(イ)においては、エチレンから誘導される繰り返し単位と $\alpha$ -オレフィンから誘導される繰り返し単位とのモル比(エチレン/ $\alpha$ -オレフィン)は、 $\alpha$ -オレフィンの種類によっても異なるが、一般に10/90~99/1、好ましくは50/50~95/5である。上記モル比は、 $\alpha$ -オレフィンがプロピレンである場合には、50/50~90/10であることが好ましく、 $\alpha$ -オレフィンが炭素原子数4以上の $\alpha$ -オレフィンである場合には80/20~95/5であることが好ましい。

【0097】このようなグラフト変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(イ)の代表的な例としては、無水マレイン酸グラフト変性エチレン・プロピレンラバー、無水マレイン酸グラフト変性エチレン・ブテンラバーなどを挙げる事ができる。

【0098】また、本発明でグラフト変性軟質重合体(c)として使用されるグラフト変性プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(ロ)においては、プロピレンから誘導される繰り返し単位と $\alpha$ -オレフィンから誘導される繰り返し単位とのモル比(プロピレン/ $\alpha$ -オレフィン)は、 $\alpha$ -オレフィンの種類によっても異なるが、一般には50/50~95/5の範囲内にある。さらに、上記モル比は、 $\alpha$ -オレフィンが1-ブテンである場合には、50/50~90/10であることが好ましく、 $\alpha$ -オレフィンが炭素数5以上である場合には、80/20~95/5であることが好ましい。

【0099】本発明で使用するグラフト変性物軟質重合体(c)を製造するために用いられるグラフトモノマーは、不飽和カルボン酸若しくはその誘導体である。この不飽和カルボン酸若しくはその誘導体の具体的な例としては、前述の結晶性ポリオレフィン(a)を変性する際に示した不飽和カルボン酸若しくはその誘導体を挙げる事ができる。これらのグラフトモノマーは、単独で使用する事もできるし、組み合わせで使用することもできる。

【0100】上記のようなグラフトモノマーのうちでは、不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物が好ましく、さらにマレイン酸、ナジック酸<sup>TM</sup>またはこれらの酸無水物が特に好ましい。

【0101】本発明で使用するグラフト変性軟質重合体(c)は、例えば上記のようなグラフトモノマーと未変性の軟質重合体とを、従来公知の種々の方法を採用して変性することにより製造することができる。たとえば、軟質重合体を溶融させ、グラフトモノマーを添加してグラフト重合させる方法、あるいは溶媒に溶解させグラフトモノマーを添加してグラフト共重合させる方法がある。さらに、グラフト変性軟質重合体(c)を製造する方

50

法としては、未変性の軟質重合体(c)を所望のグラフト変性率になるようにグラフトモノマーを配合して変性する方法、予め高グラフト変性率のグラフト変性軟質重合体を調製し、この高変性率のグラフト変性軟質重合体を未変性軟質重合体(c)で希釈して所望の変性率のグラフト変性軟質重合体(c)を製造する方法がある。本発明においては、いずれの方法により製造したグラフト変性軟質重合体(c)も使用することもできる。そして、本発明において使用されるグラフト変性軟質重合体(c)の変性率は、通常は、0.01~5重量%、好ましくは0.1~4重量%の範囲内にある。

【0102】このような反応をラジカル開始剤の存在下に行うことにより前記グラフトモノマーを効率よくグラフト共重合させることができる。ここで使用されるラジカル開始剤の例としては、前述の結晶性ポリオレフィンの変性の際に説明した有機ペルオキシドまたは有機ペルエステルを挙げる事ができる。

【0103】これらのうちでは、ラジカル開始剤として、ベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1,4-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン等のジアルキルペルオキシドが好ましく用いられる。

【0104】グラフト反応は通常60~350℃の温度で行われる。ラジカル開始剤は、未変性の軟質重合体100重量部に対して通常0.001~5重量部の範囲内の量で使用される。

【0105】本発明のポリオレフィン樹脂組成物は、上記のようなグラフト変性結晶性ポリオレフィン(a)とエポキシ基含有環状オレフィン系樹脂(b)とを、99:1~1:99の範囲内の重量比で含有している。さらに、両者の含有比率を80:20~20:80の範囲内の重量比に設定することにより、本発明のポリオレフィン樹脂組成物から得られる成形体の剛性が損なわれることなく、特に衝撃強度が向上する。

【0106】また、組成物中におけるグラフト変性結晶性ポリオレフィン(a)とエポキシ基含有環状オレフィン系樹脂(b)の総和と、グラフト変性弾性重合体(c)との重量比は、99:1~1:99の範囲内にある。さらにこの重量比を95:5~75:25の範囲内にすることにより、本発明のポリオレフィン樹脂組成物から得られる成形体の剛性が損なわれることなく、特に衝撃強度が向上する。

【0107】本発明のポリオレフィン樹脂組成物は、(i)グラフト変性ポリオレフィン(a)、エポキシ基含有環状オレフィン系樹脂(b)およびグラフト変性軟質重合体(c)を個別に製造し、これらを混合した後、混合物を溶融混合し、グラフト変性ポリオレフィン(a)とエポキシ基含有環状オレフィン系樹脂(b)との反応およびエポ

(27)

51

キシ基含有環状オレフィン系樹脂(b)とグラフト変性軟質重合体(c)との反応により三者の相溶性を向上させて分散させる方法、あるいは

(2) グラフト変性ポリオレフィン(a)、エポキシ基含有環状オレフィン系樹脂(b)およびグラフト変性軟質重合体(c)を適当な溶媒(例えばヘプタン、デカンおよびシクロヘキサンのような飽和炭化水素溶媒、トルエン、ベンゼンおよびキシレンのような芳香族炭化水素溶媒)に溶解して加熱混合することにより、グラフト変性ポリオレフィン(a)とエポキシ基含有環状オレフィン系樹脂(b)とを反応させ、さらにエポキシ基含有環状オレフィン系樹脂(b)とグラフト変性軟質重合体(c)とを反応させて、三者の相溶性を向上させた後、常法により溶媒を除去する方法、あるいは

(3) グラフト変性ポリオレフィン(a)及びエポキシ基含有環状ポリオレフィン系樹脂(b)と、(b)及びグラフト変性軟質重合体(c)を個別に適当な溶媒(例えばヘプタン、デカン及びシクロヘキサンのような飽和炭化水素溶媒、トルエン、ベンゼンおよびキシレンのような芳香族系炭化水素溶媒)に溶解して加熱混合することにより、グラフト変性ポリオレフィン(a)とエポキシ基含有環状オレフィン系樹脂(b)、エポキシ基含有環状オレフィン系樹脂(b)とグラフト変性軟質重合体(c)を反応させ、それぞれ2者の相溶性を向上させた後、常法により溶媒を除去し、得られた両組成物を混合した後、混合物を溶融混合する方法、あるいは

(4) グラフト変性ポリオレフィン(a)及びエポキシ基含有環状ポリオレフィン系樹脂(b)と、(b)及びグラフト変性軟質重合体(c)を個別に適当な溶媒(例えばヘプタン、デカン及びシクロヘキサンのような飽和炭化水素溶媒、トルエン、ベンゼンおよびキシレンのような芳香族系炭化水素溶媒)に溶解して加熱混合することにより、グラフト変性ポリオレフィン(a)とエポキシ基含有環状オレフィン系樹脂(b)、エポキシ基含有環状オレフィン系樹脂(b)とグラフト変性軟質重合体(c)を反応させ、それぞれ2者の相溶性を向上させた後、両ポリマー溶液を混合し、その後、常法により溶媒を除去する方法などを採用することにより製造することができる。

【0108】本発明においては、上記(2)の方法を採用することにより、三者が非常に良好に分散した組成物を得ることができる。上記のようにして本発明の組成物を製造することにより、グラフト変性結晶性ポリオレフィン(a)中に存在する不飽和カルボン酸基およびエポキシ基含有環状オレフィン系樹脂(b)中に存在するエポキシ基の少なくとも一部が反応し、エポキシ基含有環状オレフィン系樹脂(b)中に存在するエポキシ基およびグラフト変性軟質重合体(c)中に存在するカルボン酸基の少なくとも一部が反応して三者の間に結合が形成されることにより、相溶性が向上するものと考えられる。相溶性が向上することに伴って、グラフト変性結晶性ポリオレフ

52

イン(a)からなる海部に、エポキシ基含有環状オレフィン(b)およびグラフト変性軟質重合体(c)が微細に分散して島部を形成している。

【0109】第1図に本発明のポリオレフィン樹脂組成物における海島構造の透過電子顕微鏡写真(倍率10,000倍)を示す。本発明のポリオレフィン、特定の変性剤で変性された、結晶性ポリオレフィン、環状オレフィンおよび軟質重合体を用いることにより、三者の相溶性が向上し、第1図に示すように良好な海島構造が形成される。

【0110】このような本発明のポリオレフィン樹脂組成物は、ポリオレフィンの通常の用途の他、例えばフィラー補強したポリプロピレン、ABS樹脂、変性ポリフェニレンオキサイドが用いられる様な特に機械的強度が要求される用途に好ましく使用することができる。具体的には、エンジニアリングプラスチック、車両用部品、建設材料および土木材料等として使用することができる。

【0111】

【発明の効果】本発明のポリオレフィン樹脂組成物は、グラフト変性結晶性ポリオレフィン(a)、エポキシ基含有環状オレフィン系樹脂(b)およびグラフト変性軟質重合体(c)を所定の割合で含有し、しかもグラフト変性結晶性ポリオレフィン(a)とエポキシ基含有環状オレフィン系樹脂(b)との間、および、エポキシ基含有環状オレフィン系樹脂(b)とグラフト変性軟質重合体(c)との間の化学反応により結合が形成されることから、三者の相溶性が非常に良好になる。従って、本発明の樹脂組成物から形成された成形体は、特に常温での剛性および耐衝撃性に優れている。そして、このような特性の向上によっても、それぞれの樹脂が本質的に有している特性は殆ど低下しない。

【0112】

【実施例】次に本発明を実施例を示して説明する。ただし、本発明は、これら実施例によって限定的に解釈されるべきではない。

【0113】〔評価方法〕本発明で使用される結晶性ポリオレフィンおよびこのグラフト変性物、環状オレフィン系樹脂およびエポキシ基含有環状オレフィン系樹脂、軟質重合体およびグラフト変性物、ならびに、本発明のポリオレフィン樹脂組成物の特性は次のようにして測定した。

グラフト変性エラストマー中のグラフトモノマー量  
13C-NMRにて測定した。

極限粘度  $[\eta]$

デカリン中、135℃で測定した。

結晶化度

23℃でX線回折法により測定した。

引っ張りモジュラス(弾性率)(YM)

ASTM-D-638に準じ、2mm厚のプレス試験片を用いて23

(28)

53

℃で測定した。

#### アイゾット衝撃強度 (IZ)

ASTM-D-256に準じ、2mm厚、ノッチ付のプレス試験片を用い、23℃にて測定した。

#### 曲げ初期弾性率 (FM)

ASTM-D-790に準じ、2mm厚のプレス試験片を用い、クロスヘッドスピード20mm/分、23℃にて測定した。

#### 曲げ降伏点応力 (FS)

ASTM-D-790に準じ、FMと同様にして測定した。

#### メルト・フロー・レート (MFR)

ASTM-D-1238に準じ、230℃で測定した。ただし、環状オレフィン系重合体および環状オレフィン系重合体を含有する樹脂組成物については260℃で測定した。

【0114】

【実施例1】無水マレイン酸のグラフト量が0.6重量%である無水マレイン酸グラフト変性プロピレン単独重合体 (MFR=3.5; 以下「M-PP」と記載する) 40重量部、アクリル酸グリシジルのグラフト量0.9重量%のアクリル酸グリシジルグラフトエチレン・DMONランダム共重合体 (MFR=33、エチレン62モル%、以下「G-ED」と記載する) 45重量部、無水マレイン酸のグラフト量1重量%の無水マレイン酸グラフトエチレンプロピレンランダム共重合体 (YM=80 Kg/cm<sup>2</sup>、結晶化度4.5%、 $[\eta]=2.2$  dl/g; 以下「M-EPR」と記載する) 15重量部をドライブレンドし、これをラボプラストミル (190℃、50rpm、10分) で混練しポリオレフィン樹脂組成物を得た。

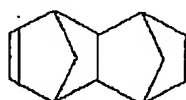
【0115】このようにして得られたポリオレフィン樹脂組成物をプレス板温度230℃のプレス成形機でプレス成形し、2mm厚のプレスシートを得た。このプレスシートから試験片を切り出し、さらに、切り出した試験片のなかでアイゾット衝撃強度測定用の試験片にはノッチ付けを行った。

【0116】これらの試験片を用いてアイゾット衝撃強度 (IZ)、曲げ初期弾性率 (FM) および曲げ降伏点応力 (FS) を測定した。結果を表1に示す。このようにして得られたポリオレフィン樹脂組成物から得られた成形体は、剛性および衝撃強度に優れている。

【0117】なお、上記の「DMON」は、次式で示す1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8a-オクタヒドロナフタレンを意味する (以下本発明において同様)。

【0118】

【化22】



【0119】

【比較例1】M-PP 40重量部、エチレン・DMO

54

Nランダム共重合体 (MFR=33、エチレン62モル%; 以下「ED-a」と記載する) 45重量部およびM-EPR 15重量部をドライブレンドし、これをラボプラストミル (190℃、50rpm、10分) で混練してポリオレフィン樹脂組成物を得た。

【0120】このようにして得られたポリオレフィン樹脂組成物をプレス板温度230℃のプレス成形機でプレス成形し、実施例1と同様にして試験片を調製した。これらの試験片を用いてアイゾット衝撃強度 (IZ)、曲げ初期弾性率 (FM) および曲げ降伏点応力 (FS) を測定した。結果を表1に示す。

【0121】このようにして得られたポリオレフィン樹脂組成物から得られた成形体は、剛性および衝撃強度が低かった。

【0122】

【比較例2】実施例1において、G-EDを使用せずに、M-PPの配合量を85重量部、M-EPRの配合量を15重量部に変えた以外は同様にしてポリオレフィン樹脂組成物を製造し、この組成物から試験片を調製した。

【0123】これらの試験片を用いてアイゾット衝撃強度 (IZ)、曲げ初期弾性率 (FM) および曲げ降伏点応力 (FS) を測定した。結果を表1に示す。このようにして得られたポリオレフィン樹脂組成物から得られた成形体は、剛性が低かった。

【0124】

【比較例3】実施例1において、M-PPを使用せずに、G-EDの配合量を85重量部、M-EPRの配合量を15重量部に変えた以外は同様にしてポリオレフィン樹脂組成物を製造し、この組成物から試験片を調製した。

【0125】これらの試験片を用いてアイゾット衝撃強度 (IZ)、曲げ初期弾性率 (FM) および曲げ降伏点応力 (FS) を測定した。結果を表1に示す。このようにして得られたポリオレフィン樹脂組成物から得られた成形体は、剛性には優れていたが、衝撃強度は低かった。また、この試験片をシクロヘキサンに浸漬すると完全に溶解し、耐溶剤性が低かった。

【0126】

【実施例2】実施例1において、ブレンドおよびラボプラストミルを用いたブレンド法に変えて、140℃のパラキシレン1.5リットル中における樹脂濃度が50gになるように各成分を溶解させ、この溶液を5時間攪拌 (溶液ブレンド) した以外は同様にしてポリオレフィン樹脂組成物を製造し、この組成物から試験片を調製した。

【0127】これらの試験片を用いてアイゾット衝撃強度 (IZ)、曲げ初期弾性率 (FM) および曲げ降伏点応力 (FS) を測定した。結果を表1に示す。このようにして得られたポリオレフィン樹脂組成物から得られた

(29)

55

成形体は、剛性および衝撃強度に優れていた。

【0128】

【比較例4】比較例1において、ブレンドおよびラボプラストミルを用いたブレンド法に変えて、140℃のパラキシレン1.5リットル中における樹脂濃度が50gになるように各成分を溶解させ、この溶液を5時間攪拌（溶液ブレンド）した以外は同様にしてポリオレフィン樹脂組成物を製造し、この組成物から試験片を調製した。

【0129】これらの試験片を用いてアイゾット衝撃強度（IZ）、曲げ初期弾性率（FM）および曲げ降伏点応力（FS）を測定した。結果を表1に示す。このようにして得られたポリオレフィン樹脂組成物から得られた成形体は、剛性および衝撃強度が低かった。

【0130】

【実施例3】M-PP 40重量部及びG-ED 30重量部と、G-ED 15重量部及びM-EPR 15重量部をそれぞれ個別に実施例2の方法で溶液ブレンドした後（それぞれ得られた樹脂組成物を「R-PPED」

「R-EDEPR」と記載する）、R-PPED 70重量部及びR-EDEPR 30重量部をラボプラストミルを用いたブレンド法で熔融混合によりポリオレフィン樹脂組成物を製造し、この組成物から試験片を調製した。

【0131】これらの試験片を用いてアイゾット衝撃強度（IZ）、曲げ初期弾性率（FM）および曲げ降伏点応力（FS）を測定した。結果を表1に示す。このようにして得られたポリオレフィン樹脂組成物から得られた\*

56

\*成形体は、剛性および衝撃強度に優れていた。

【0132】

【実施例4】M-PP 40重量部及びG-ED 30重量部と、G-ED 15重量部及びM-EPR 15重量部をそれぞれ個別に140℃のパラキシレン1.5リットル中における樹脂濃度が50gになるように各成分を溶解させ、この溶液を5時間攪拌（溶液ブレンド）し（それぞれの溶液を「RL-PPED」「RL-EDEPR」と記載する）、RL-PPED 1050mlとRL-EDEPR 450mlとを2時間攪拌することによりポリオレフィン樹脂組成物を製造し、この組成物から試験片を調製した。

【0133】これらの試験片を用いてアイゾット衝撃強度（IZ）、曲げ初期弾性率（FM）および曲げ降伏点応力（FS）を測定した。結果を表1に示す。このようにして得られたポリオレフィン樹脂組成物から得られた成形体は、剛性および衝撃強度に優れていた。

【0134】

【比較例5】実施例3において、G-EDをED-aに変える以外は同様にして樹脂組成物を製造し、この組成物から試験片を調製した。

【0135】これらの試験片を用いてアイゾット衝撃強度（IZ）、曲げ初期弾性率（FM）および曲げ降伏点応力（FS）を測定した。結果を表1に示す。このようにして得られたポリオレフィン樹脂組成物から得られた成形体は、剛性および衝撃強度が低かった。

【0136】

【表1】

表1

	IZ 衝撃強度 (Kg/cm <sup>2</sup> ·cm) (23°C)	FM (Kg/cm <sup>2</sup> )	FS (Kg/cm <sup>2</sup> )	シロキサン浸漬 24時間重量変化 (wt%)
実施例1	19	16,300	530	+75
比較例1	10	15,300	510	+88
比較例2	38	13,700	450	+4
比較例3	14	19,500	650	-100 (完全に溶解)
実施例2	23	14,700	460	+75
比較例4	12	13,200	360	+85
実施例3	30	17,400	550	—
実施例4	36	15,700	530	—
比較例5	12	13,400	360	—

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の樹脂組成物から得られた成形体中に

おける樹脂粒子の状態を示す顕微鏡写真である。

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



(30)

【図1】

